تأثیر میزان کربنات سدیم و فعّال‌سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت*

کاظم شیبانی تذرجی[1] محمد حسن عباسی[2] مرتضی شمعانیان[3]

چکیده

در این پژوهش، سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم بررسی شده است. برای این منظور، مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با سه نسبت مولی مختلف ۱ : ٤ : ۲ ، ۱ : ٤ : ۳ و ۱ : ٤ : ٤ هر کدام به‌مدّت ٤۰ ساعت فعّال‌سازی شد. الگوهای پراش پرتوی ایکس از نمونه‌های فعّال‌سازی شده نشان دادند که با انجام آسیاکاری بر روی نمونه‌ها با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم تا ٤۰ ساعت، هیچ واکنشی درون محفظه‌ی آسیاکاری رخ نمی‌دهد. افزون بر این، تأثیر فعّال‌سازی مکانیکی بر کاهش اندازه‌ی ذرات مولیبدنیت در سه مخلوط با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم با استفاده از روش ویلیام‌سون- هال بررسی شد و مشخص شد که افزایش میزان کربنات سدیم درون مخلوط سبب کاهش تأثیر فعّال‌سازی مکانیکی بر اندازه‌ی ذرات مولیبدنیت می‌شود. به‌منظور بررسی فرایند احیاء، آزمون آنالیز حرارتی هم‌زمان با سه نرخ حرارت‌دهی خطی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه بر روی نمونه‌ها انجام شد و مشخص شد که افزایش کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری سبب افزایش دمای واکنش احیاء می‌شود. نتایج حاصل از آزمون آنالیز حرارتی به‌سه روش سینتیکی فریدمن، کسینجر، و اوزاوا تحلیل شد و دیده شد که انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء با افزایش میزان کربنات سدیم افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی مولیبدنیت، احیای کربوترمی، سینتیک، کربنات سدیم، فعّال‌سازی مکانیکی.

The Effects of Mechanical Activation and Sodium Carbonate on Kinetics of Carbothermic Reduction of Molybdenite

K. Sheybani M.H. Abbasi M. shamanian

Abstract *In this research, kinetics of carbothermic reduction of molybdenite in the presence of different amounts of sodium carbonate has been studied. Mixed powders consisting of molybdenite, graphite and sodium carbonate with three mole-ratios of 1:4:2,1:4:3 and 1:4:4 were mechanically activated for 40 hours. The results of X-ray diffraction on activated samples showed that no reaction occurrs in different samples during milling. The effect of mechanical activation on reduction of molybdenite particle size in three mixtures having different amounts of sodium carbonate was investigated by the Williamson-Hall method. The results indicated that the grain size of molybdenite increases with increasing the amount of sodium carbonate in different samples. To study the kinetics of carbothermic reduction of molybdenite in the presence of different amounts of sodium carbonate, simultaneous thermal analysis (STA) with heating rates of 10, 15 and 20 ^0C/min was carried out on activated samples. The results were evaluated using the Friedman, Kissinger and Ozawa approaches and it was found that the temperature and activation energy of molybdenite carbothermic reduction in the presence of sodium carbonate increase with an increase in the amount of sodium carbonate in different samples.*

Key Word Molybdenite, Carbothermic reduction, Kinetics, Sodium Carbonate, Mechanical activation.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/٦/۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

مقدمه

مولیبدن و آلیاژهای آن، از جمله مواد فلزی ارزشمندی هستند که در صنایع مختلف نظیر صنایع شیمیایی، صنایع فولاد، انرژی هسته‌ای و صنایع الکتریکی کاربردهای وسیعی دارند. مولیبدنیت، منبع اصلی و مهم‌ترین کانی برای استحصال مولیبدن به‌شمار می‌آید. با توجه به اهمیّت مولیبدن و آلیاژهای آن، همواره مطالعه و بررسی به‌منظور بهبود فرایندهای استحصال و تولید این فلز مورد توجه بوده است.

در بین روش‌های صنعتی و آزمایشگاهی متعددی که برای استحصال مولیبدن از کُنسانتره مولیبدنیت (MoS_2) وجود دارند، روش تشویه (Roasting) مرسوم‌ترین است. در این روش، پس از تشویه‌ی مولیبدنیت و خالص‌سازی اکسید به‌وجود آمده، احیای اکسید خالص توسط هیدروژن برای تولید مولیبدن انجام می‌شود [۱]. این روش، عیب‌های متعددی از جمله آلودگی زیست محیطی به‌دلیل تولید و پخش SO_2، هزینه‌ی بالا به‌دلیل طولانی بودن زمان تشویه در کوره‌های طبقه‌ای و هدر رفتن مولیبدن به‌دلیل فرّار بودن ترکیب‌های اکسیدی، دارد [٤-۲]. به‌همین دلیل، در سال ۱۹۹۳ احیای کربوترمی مولیبدنیت مورد توجه قرار گرفت. احیای مستقیم مولیبدنیت توسط کربن، از نقطه نظر ترمودینامیکی میّسر نیست، زیرا ثابت تعادل این واکنش کوچک است و انجام واکنش به دمای بسیار بالایی نیاز دارد [۵]. از این‌رو، استفاده از عواملی که بتوانند جنبه‌های ترمودینامیکی احیا را تقویت کنند، مطرح شده است. استفاده از مواد جاذب گوگرد، یکی از این عوامل است. در واقع، استفاده از مواد جاذب گوگرد می‌توانند دو پیامد مثبت به‌شرح زیر برای واکنش احیای مستقیم مولیبدنیت داشته باشد [٦و۷]:

۱- غلبه بر مشکل انتشار SO_2 و جلوگیری از آلودگی محیط با توجه به جذب گوگرد

۲- افزایش ثابت تعادل واکنش و مهیّا کردن شرایط ترمودینامیکی انجام واکنش احیا

اکسید کلسیم (آهک) و کربنات کلسیم عوامل جاذب گوگرد به‌حساب می‌آیند. در واقع، استفاده از آهک این امکان را می‌دهد تا واکنش احیای کربوترمی که از لحاظ ترمودینامیکی در دماهای زیر ۱۳۰۰ °C امکان پذیر نیست، با تشکیل فاز میانی $CaMoO_4$ انجام‌پذیر شود [۱۱-۸]. معادله‌ی کلی واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک به‌شکل زیر است:

$$MoS_2+2C+2CaO = Mo + 2CaS + 2\,CO(g) \qquad (۱)$$

در تحقیق دیگری که توسط بیرال‌وند و همکاران انجام شده است، اکسید منیزیم به‌عنوان ماده‌ی جاذب گوگرد در موضوع احیای کربوترمی مولیبدنیت استفاده شده است. در این تحقیق، مشخص شده است که احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم امکان‌پذیر است و فرایند احیا با تشکیل فازهای میانی $MgMoO_4$ و MoO_2 پیش می‌رود. اکسید مولیبدن و مولیبدات منیزیم تولید شده، در مرحله‌ی بعدی احیا توسط گاز مُنوکسید کربن به مخلوط Mo ، Mo_2C و MgS تبدیل می‌شود [۱۲و۱۳]. برای احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل جاذب گوگرد، عمدتاً از عوامل جاذب گوگرد مانند آهک و ترکیب‌های آن و اکسید منیزیم استفاده شده است و سایر عوامل جاذب گوگرد از جمله اکسید و کربنات‌های فلزات قلیایی، به‌منظور احیای کربوترمی مولیبدنیت استفاده نشده‌اند. با مطالعه و بررسی سولفید فلزات دیگر از جمله سولفید روی، مشخص شده است که احیای کربوترمی این سولفیدها در حضور کربنات فلزات قلیایی نظیر کربنات سدیم، به‌خوبی امکان‌پذیر است و جذب گوگرد توسط سدیم به‌خوبی صورت می‌گیرد [١٦-١٤]. واکنش احیای کربوترمی سولفید روی در حضور کربنات سدیم، به‌شکل زیر است:

$$ZnS_{(S)}+2C_{(S)}+Na_2CO_{3(S)} = Zn + Na_2S + 3CO_{(g)} \qquad (۲)$$

با توجه به واکنش (۲)، مشخص است که احیای کربوترمی سولفیدها از جمله سولفید روی، در حضور

کربنات سدیم امکان‌پذیر است و سدیم به‌عنوان عامل مناسبی برای جذب گوگرد، باعث جذب گوگرد و تشکیل سولفید سدیم می‌شود. به‌طور مشابه، می‌توان واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم را به‌صورت زیر نوشت:

$$MoS_2+4C+2Na_2CO_3=Mo+2Na_2S+6CO(g) \quad (۳)$$

مهم‌ترین مشکلی که در واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل جاذب گوگرد وجود دارد، سرعت کم این واکنش در دماهای زیر ۱۳۰۰ °C است. از جمله عواملی که می‌توانند بر سینتیک واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل جاذب گوگرد مؤثر باشند، فرایند فعّال‌سازی مکانیکی (به‌منظور ایجاد ذرات ریز با سطح فعّال و انرژی درونی بالا برای بالا بردن سرعت انجام واکنش) و میزان و نوع عامل جاذب گوگرد مصرفی می‌باشند [۱۷]. در این پژوهش، از کربنات سدیم به‌عنوان ماده‌ی جاذب گوگرد استفاده شده است و تأثیر هم‌زمان فعّال‌سازی مکانیکی و مقادیر کربنات سدیم مصرفی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور این عامل جاذب گوگرد بررسی شده است.

روش تحقیق

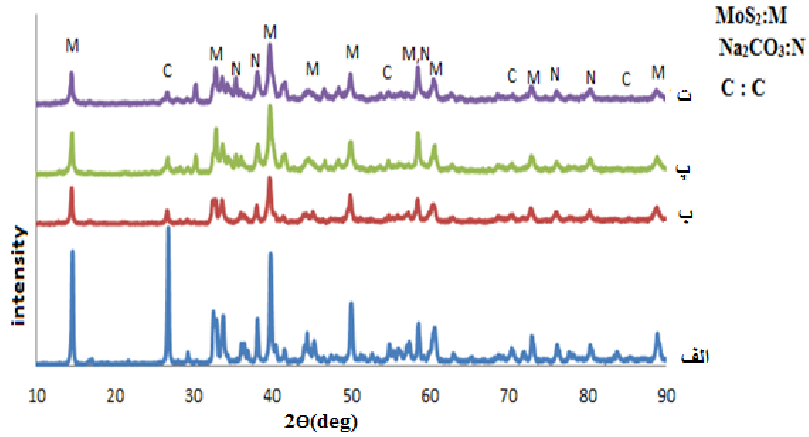
در این تحقیق، از پودر مولیبدنیت با خلوص ۹۹/۹ درصد محصول شرکت مِرک آلمان، گرافیت با خلوص ۹۹/۹ درصد محصول شرکت یونی‌کِم و کربنات سدیم با خلوص ۹۹/۹ درصد محصول شرکت مِرک آلمان استفاده شده است.

مخلوط‌های MoS_2، C و Na_2CO_3 با سه نسبت مولی ۱: ٤ : ۲ ، ۱ : ٤ : ۳ و ۱ : ٤ : ٤ تهیّه شد. برای فعّال‌سازی نمونه‌ها، از آسیای گلوله‌ای نوع سیّاره‌ای ساخت شرکت رِستِک آلمان، با سرعت حرکت ۳۰۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر برابر با ۱۵ به ۱ و گلوله‌های فولادی کروم سخت شده‌ی ضد سایش به قطر ۲۰ میلی‌متر استفاده شد. عملیّات فعّال‌سازی در مدّت زمان ٤۰ ساعت انجام گرفت. برای بررسی تأثیر فعّال‌سازی مکانیکی بر اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت در هر یک از مخلوط‌ها و بررسی کرنش شبکه، از روش ویلیامسون- هال و از نرم‌افزارهای X-pert و سیگماپلات استفاده شد. از دستگاه میکروسکپ الکترونی روبشی نیز برای بررسی مُرفولوژی و اندازه‌ی ذرات قبل و بعد از فعّال‌سازی استفاده شد. به‌منظور انجام آنالیز حرارتی غیر هم‌دما بر روی مخلوط پودری، از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA) استفاده شد. آزمون‌ها در محیط گاز آرگون با خلوص بالا و با سرعت‌های گرمایش ۱۰ ، ۱۵ و ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. وزن اولیّه‌ی تمام نمونه‌ها تقریباً برابر با ۳۰ میلی‌گرم انتخاب شد. آزمون‌های فازشناسی، به‌کمک دستگاه پراش پرتوی ایکس مدل Philips X-pert با سرعت روبش ۰/۰۵ S^{-1} انجام شد. برای بررسی سینتیک فرایند احیاء، از روش‌های فریدمن، کسینجر و اوزاوا استفاده شد.

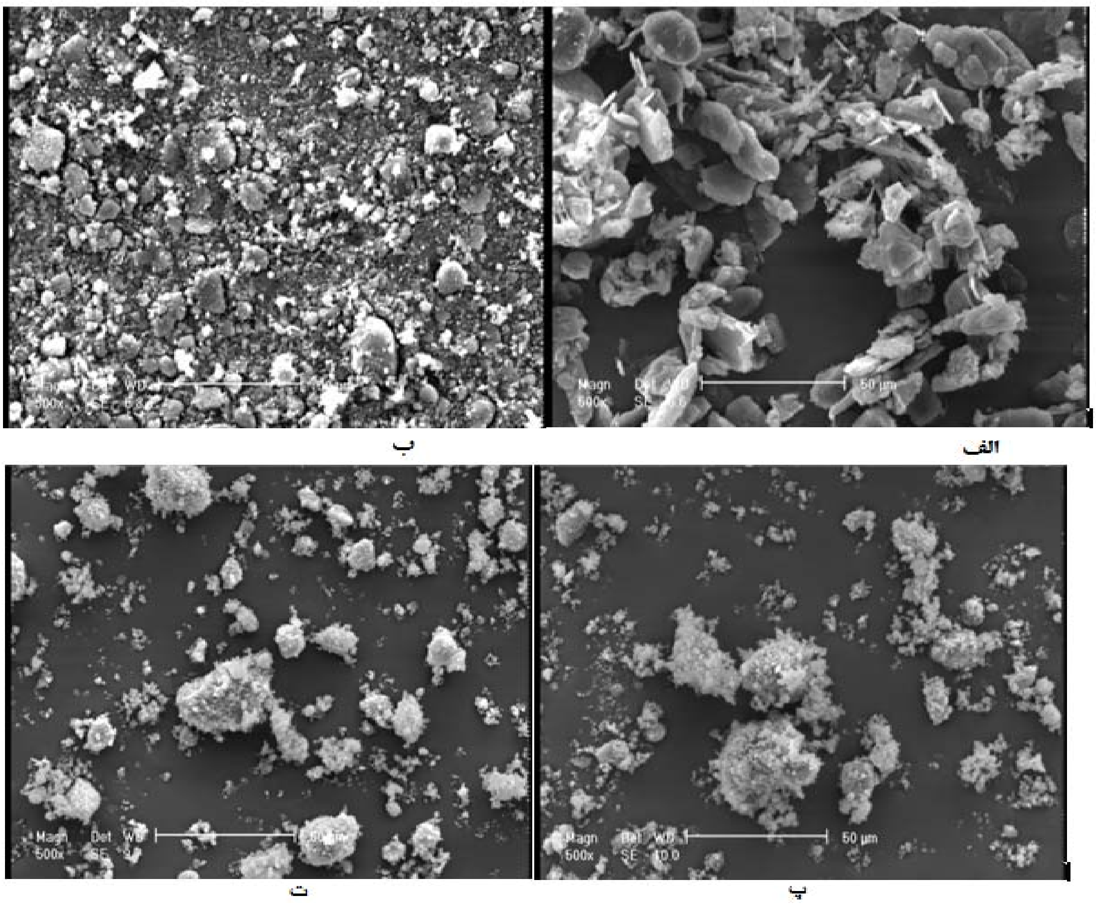
نتایج و بحث

بررسی ساختاری نمونه‌های فعّال‌سازی شده - در شکل (۱)، الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت‌های مولی ۱: ٤ : ۲ ، ۱ : ٤ : ۳ و ۱ : ٤ : ٤ که به‌مدّت ٤۰ ساعت آسیاکاری شده‌اند، نشان داده شده است. بررسی الگوهای پراش پرتوی ایکس در نمونه‌ی فعّال‌سازی نشده و نمونه‌های فعّال‌سازی شده با نسبت های مختلف کربنات سدیم، نشان داد که با افزایش میزان کربنات سدیم و انجام فعّال‌سازی مکانیکی تا ٤۰ ساعت، هیچ فاز جدیدی در الگوی پراش مشاهده نمی شود، به‌بیان دیگر، هیچ واکنش شیمیایی یا تغییر فازی در فرایند آسیاکاری درون محفظه‌ی آسیا انجام نشده است. نکته‌ی مشهودی که در الگوهای پراش دیده می شود این است که با انجام فعّال‌سازی مکانیکی در تمامی نمونه‌ها، شدّت پیک‌های مولیبدنیت کاهش و

پهنای آن‌ها افزایش یافته است. کاهش ارتفاع و پهن شدگی پیک‌ها، به‌دلیل ریزشدن دانه‌ها و افزایش کرنش شبکه رخ داده است [۱۸].



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس؛ الف) نمونه‌ی فعّال‌سازی نشده، ب) مخلوط ۱ : ٤ : ۲ با ٤۰ ساعت فعّال‌سازی، پ) مخلوط ۱: ٤ :۳ با ٤۰ ساعت فعّال‌سازی و ت) مخلوط ۱ : ٤ : ٤ با ٤۰ ساعت فعّال‌سازی



شکل ۲ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی؛ الف) فعّال‌سازی نشده، ب) مخلوط ۱ : ٤ : ۲ با ٤۰ ساعت فعّال‌سازی، پ) مخلوط ۱: ٤ :۳ با ٤۰ ساعت فعّال‌سازی و ت) مخلوط ۱ : ٤ : ٤ با ٤۰ ساعت فعّال‌سازی

شکل (۲)، تصویرهای میکروسکُپ الکترونـی روبشـی مربوط به مخلوط آسیاکاری نشده (الف) و نمونـه‌هـای آسیاکاری شده به‌مدّت ۴۰ ساعت با درصدهای مختلفی از کربنات سدیم در بـزرگ‌نمـایی ۵۰۰ برابـر را نشـان می‌دهد. همـان‌طـور کـه ملاحظـه مـی‌شـود، بـا انجـام آسیاکاری نمونه‌هـای بـا درصـدهای مختلـف کربنـات سدیم تا ۴۰ ساعت، خردشدگی ذرات پودر و افـزایش سطح ویژه‌ی آن‌هـا رخ داده اسـت. بـا افـزایش میـزان کربنات سدیم، اگر چه خرد شدن ذرات هم اتّفاق افتاده است، ولی پدیده‌ی غالـب تجمّع ذرات خـرد شـده و تشکیل کلوخه‌ها می‌باشد. همان‌گونه که در تصویرهای (۲- پ) و (۲- ت) مشاهده می‌شود، با افزایش میـزان کربنات سدیم، ذرات تـا انـدازه‌ای در یـک‌دیگـر فـرو رفته‌اند. در واقع، ذرات کربنات سدیم و گرافیت بـا در بر گرفتن ذرات مولیبدنیت، بـه ایجـاد سـاختار مرکـب کمک کرده‌اند. در ادامه، با افزایش نسبت مولی کربنات سدیم، مشاهده می‌شود که ذرات به‌شدّت در هم درگیر شده‌اند و اندازه‌ی کلوخـه‌هـای تشـکیل شـده در ایـن حالت بزرگ‌تر شده است.

محاسبه‌ی اندازه‌ی دانه‌هـای بلـوری مولیبـدنیت در مخلوط‌های با نسبت‌های مختلف کربنات سـدیم. بـا استفاده از رابطه‌ی ویلیامسـون- هـال و الگـوی پـراش پرتوی ایکس، می‌توان اندازه‌ی دانه و کرنش ذرات پودر آسیا شده را به‌دست آورد. رابطه‌ی ویلیـامسـون- هـال به‌شکل زیر می‌باشد:

$$B \cos\theta = 0.9\lambda/d + 2\varepsilon \sin\theta \qquad (٤)$$

در این رابطه، λ طول موج پرتوی ایکس، d اندازه ی دانه و B پهنای پیک در نیمه‌ی ارتفاع آن (بر حسـب رادیان) و θ زاویه‌ی براگ می‌باشد. همان‌طور که از نوع معادله مشخص است، اگر داده‌های مربوط به $B\cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ برای چند پیک در الگـوی پـراش پرتـوی ایکـس در زاویـه‌هـای مختلـف رسـم شـود، تغییـرات به‌صورت خطی خواهد بود و شیب آن کرنش و عرض از مبداء آن اندازه‌ی دانه خواهد بود. برای تعیین اندازه‌ی دانه و کرنش داخلی، داشتن پهنای پیک در نیمه‌ی ارتفاع آن لازم است. به‌منظور بالا بردن دقّت و حذف خطا در اندازه‌گیری پهنای پیک‌ها، از نرم‌افزار سـیگماپلات کـه نرم‌افزاری پیشرفته برای رسم نمودار و برازش آن است، استفاده شد.

ابتدا برای بررسی تأثیر فعّـال‌سـازی مکـانیکی بـر اندازه‌ی دانه‌هـای مولیبـدنیت در یـک نسـبت ثابـت از کربنات سدیم، مخلوط پودرهای مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت ۱ :٤ :۲ به‌مدّت زمـان‌هـای ۱۰، ۲۰ و ٤۰ سـاعت آسـیاکاری شـد. نمـودار تغییـرات $B\cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ برای نمونه‌هـای بـا زمـان‌هـای مختلـف فعّـال‌سـازی رسـم شـد و انـدازه‌ی دانـه‌ی مولیبدنیت، کرنش شبکه و عامل فعّـال‌سـازی (ε/d) در زمان‌های مختلف محاسبه شدند. نتایج این محاسـبات، در جدول (۱) قابل مشاهده‌اند.

همان‌طور که در جـدول (۱) مشـاهده مـی‌شـود، انجام فعّال‌سازی بر روی مخلوط پودری در یک نسبت ثابت از مواد اولیّـه سـبب کـاهش انـدازه‌ی دانـه‌هـای مولیبدنیت و افزایش کرنش شـبکه در آن شـده اسـت. برای بررسی تأثیر میزان کربنـات سـدیم، سـه مخلـوط پـودری مولیبـدنیت، گرافیـت و کربنـات سـدیم بـا نسبت‌های مولی مختلف از کربنات سدیم، به‌مـدّت ٤۰ ساعت فعّال‌سازی شدند و تأثیر میـزان کربنـات سـدیم بر فعّال‌شدن و کـاهش انـدازه‌ی دانـه‌هـای مولیبـدنیت مشاهده شد. نتایج محاسبات مربوط به این سـه نسـبت مولی، در جدول (۲) آمده اسـت. بـا مقایسـه‌ی نسـبت کربنات سدیم در نمونه‌های فعّال‌سازی شده در جدول (۲) که هر سه به یـک میـزان آسـیاکاری شـده‌انـد، در می‌یابیم که با افزایش میـزان کربنـات سـدیم، انـدازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت افزایش و عامل فعّال‌سازی کـاهش یافته است. در شکل (۳)، تأثیر میزان کربنات سدیم بـر اندازه‌ی دانه‌ی مولیبدنیت پس از ٤۰ ساعت فعّال‌سازی نشان داده شده است. برای توجیه این‌که چرا با افزایش میزان کربنات سدیم از تأثیر فعّـال‌سـازی مکـانیکی بـر کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت کاسته شـده اسـت،

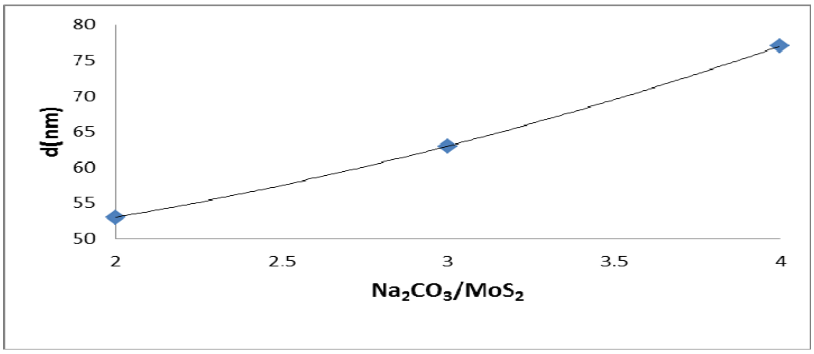
می‌توان به مقایسه‌ی آهک و کربنات سدیم پرداخت. در مقایسه‌ی بین آهک و کربنات سدیم به‌عنوان دو عامل جاذب گوگرد، آهک به‌دلیل استحکام بسیار بالای شبکه‌ی بلوری، حتّی پس از ۱۰۰ ساعت فعّال‌سازی هم هیچ‌گونه تغییری در پیک‌های مربوط به الگوی پراش پرتوی ایکس خود بروز نمی‌دهد [۹]. بنابراین، حضور آهک در مخلوط مولیبدنیت، گرافیت و آهک در مقایسه با کربنات سدیم در مخلوط مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم، می‌تواند به‌شدّت موجب افزایش عامل فعّال‌سازی مولیبدنیت شود. در واقع، آهک با یک شبکه‌ی سخت و متراکم و با سختی بسیار بالا، به‌عنوان یک عامل ساینده در فرایند آسیاکاری عمل می‌کند، در حالی‌که کربنات سدیم و گرافیت به‌دلیل استحکام بسیار پایین‌تر، به‌عنوان یک عامل روان‌کار عمل می‌کند، به‌طوری که مانع از تأثیر سایش بر فعّال‌سازی مکانیکی می‌شود. بنابراین، افزایش میزان کربنات سدیم به‌دلیل استحکام کم‌تر شبکه‌ی بلوری، می‌تواند باعث کم شدن تأثیر فعّال‌سازی مکانیکی بر اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت شود. به عبارت دیگر، آهک اثر افزایشی بر میزان فعّال‌شوندگی مولیبدنیت دارد، در حالی‌که کربنات سدیم از شدّت فعّال‌شوندگی مولیبدنیت می‌کاهد.

جدول ۱ مقایسه‌ی کرنش و اندازه‌ی دانه‌ی مولیبدنیت با افزایش زمان فعّال‌سازی

زمان فعّال‌سازی (ساعت)	اندازه‌ی دانه‌ی بلوری مولیبدنیت (d، نانومتر)	کرنش شبکه (ε، درصد)	عامل فعّال‌سازی (ε/d)
صفر	۹۹	۰/۳۵	۰/۰۰۳۵
۱۰	۹۲	۰/۳۸	۰/۰۰٤۱
۲۰	۷۰	۰/٤	۰/۰۰۵۷
٤۰	۵۵	۰/٤۳	۰/۰۰۷۸

جدول ۲ مقایسه‌ی اندازه‌ی دانه‌ی مولیبدنیت و میزان کرنش در نمونه‌های با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم

نسبت مولیبدنیت: گرافیت: کربنات سدیم	اندازه‌ی دانه‌ی بلوری مولیبدنیت (d، نانومتر)	کرنش شبکه (ε، درصد)	عامل فعّال‌سازی (ε/d)
۱ : ٤ : ۲ و ٤۰ ساعت فعّال‌سازی	۵۳	۰/۸۷	۰/۰۱٦
۱ : ٤ : ۳ و ٤۰ ساعت فعّال‌سازی	٦۳	۰/۸	۰/۰۱۲
۱ : ٤ : ٤ و ٤۰ ساعت فعّال‌سازی	۷۷	۰/۸	۰/۰۱



[شکل ۳ تأثیر نسبت مولی کربنات سدیم به مولیبدنیت بر اندازه‌ی دانه‌ی مولیبدنیت پس از ٤۰ ساعت فعّال‌سازی

احیاء

با توجه به تأثیر فعّال‌سازی مکانیکی بر فعّال شدن دانه‌های مولیبدنیت (جدول (۱))، سه مخلوط مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با درصدهای مختلف کربنات سدیم به‌مدّت ۴۰ ساعت آسیاکاری شدند و پس از آن، به‌منظور بررسی احیای کربوترمی مولیبدنیت با نسبت‌های مولی مختلف از کربنات سدیم، مخلوط C، MoS_2 و Na_2CO_3 با سه نسبت مولی ۱: ٤: ۲، ۱: ٤: ۳ و ۱: ٤: ٤ که هر سه به‌مدّت ۴۰ ساعت فعّال‌سازی شده بودند، از دمای محیط تا دمای ۱۲۰۰ °C در محیط گاز آرگون با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان با نرخ حرارت‌دهی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه گرم شدند. در شکل (٤)، نمودارهای آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) مربوط به سه مخلوط پودری با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ °C/min نشان داده شده‌اند. با توجه نتایج نشاده داده شده در شکل ٤، مشخص است که حضور کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری سبب افزایش دمای شروع و پایان واکنش احیا شده است. این رفتار می‌تواند ناشی از دو عامل مهم به‌شرح زیر باشد:

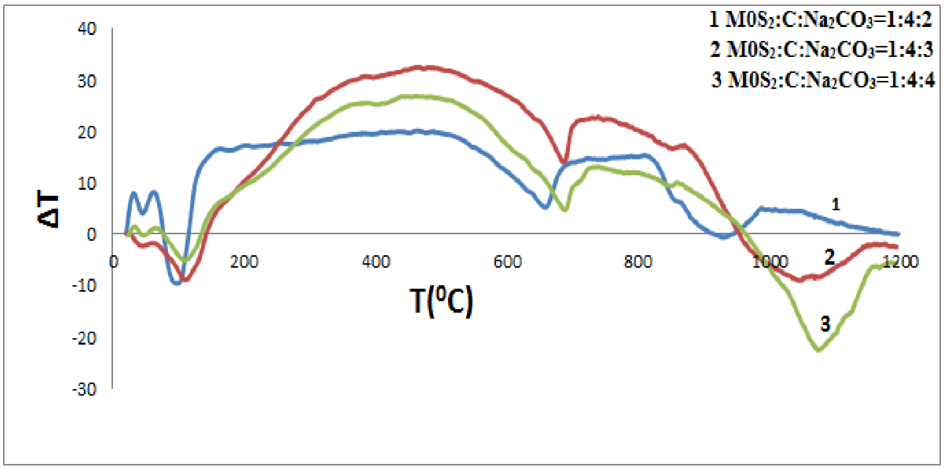
۱- با توجه به محاسبات مربوط به فعّال‌سازی مکانیکی، مشاهده شد که افزایش کربنات سدیم درون مخلوط تأثیر منفی بر فعّال‌سازی مولیبدنیت داشته است و از کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت حین فرایند آسیاکاری جلوگیری کرده است. بنابراین، با افزایش میزان کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری، دمای واکنش احیاء افزایش می‌یابد.

۲- تحقیق انجام شده در مورد آهک و کربنات کلسیم نیز نشان می‌دهد که با افزایش میزان آهک و کربنات کلسیم بیش از میزان استوکیومتری، سرعت انجام واکنش کاهش و دمای آن افزایش می‌یابد. دلیلی که محققان در این مورد ذکر کرده‌اند این است که افزایش عامل جاذب گوگرد بیش از مقدار استوکیومتری سبب کاهش تماس بین ذرات احیاء کننده‌ی کربن و ذرات مولیبدنیت می‌شود و این می‌تواند دمای انجام واکنش را افزایش و سرعت آن را کاهش دهد [۷].

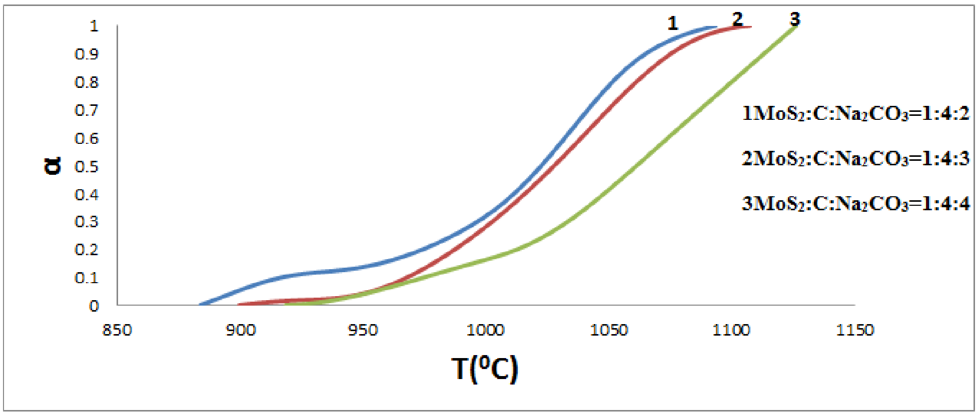
بررسی سینتیک احیاء در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم - روش‌های بدون مدل در محاسبه‌ی عوامل سینتیکی بر این اساس استوار هستند که سازوکار واکنش با تغییر سرعت گرمایش تغییری نمی‌کند. با این فرض، سرعت واکنش در کسر معیّنی از پیشرفت واکنش تنها تابع دما خواهد بود. در اغلب موارد، از عامل کسر تبدیل α در محاسبات سینتیکی واکنش‌های در حالت جامد استفاده می‌شود. این عامل مطابق با رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\alpha = (W_0 - W_t) / (W_0 - W_f) \qquad (۵)$$

که در آن، W_0 ، W_t و W_f به‌ترتیب وزن اولیّه‌ی نمونه، وزن نمونه در زمان t و وزن نهایی نمونه می‌باشد. نمودار تغییرات کسر انجام واکنش احیاء بر حسب دما برای نمونه‌ای با سه نسبت مولی مختلف از کربنات سدیم با نرخ حرارت‌دهی ۲۰ ^{0}C/min، در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، مشخص است که افزودن کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری به مخلوط پودری سبب افزایش دمای شروع و پایان واکنش احیاء شده است. افزون بر این، با رسم نمودار کسر انجام واکنش بر حسب دما در سه نرخ حرارت‌دهی برای هر نمونه، مشخص می‌شود که روند تغییرات کسر انجام واکنش با توجه به سرعت‌های گرمایش ۱۰ ، ۱۵ و ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه، مشابه یک‌دیگر است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش در کسر معیّنی از پیشرفت واکنش تنها تابع دما بوده است. با توجه به این موضوع، استفاده از روش‌های بدون مدل برای این نمونه‌ها صحیح است.



شکل ٤ نمودار آنالیز حرارتی افتراقی مربوط به نمونه‌های با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم و ٤٠ ساعت فعّال‌سازی شده با نرخ حرارت‌دهی $10\ ^0C/min$



شکل ٥ نمودار تغییرات کسر انجام واکنش مخلوط پودری با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم

روش بدون مدل فریدمن. مدل کسر تبدیل برابر که توسط فریدمن پیشنهاد شده است، مطابق با رابطه‌ی زیر است:

$$Ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha] = Ln[A.f(\alpha)] - (E/RT)_\alpha \qquad (٦)$$

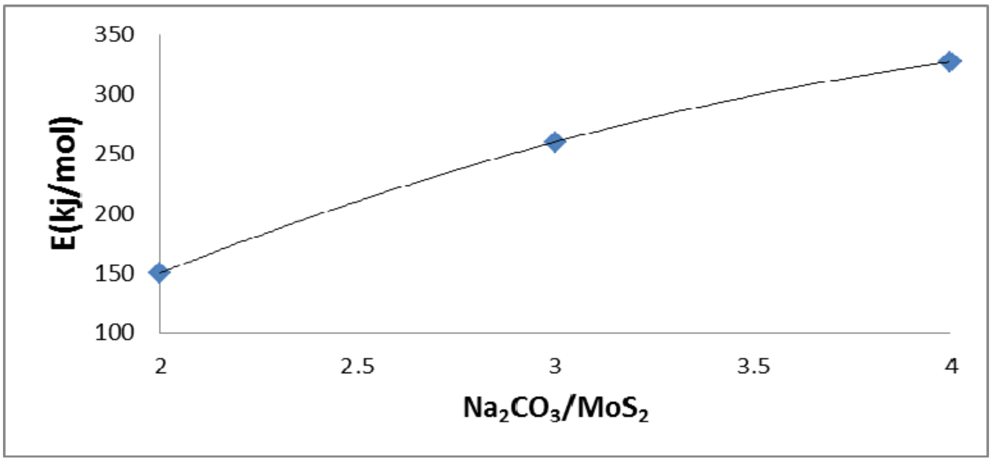
در این روش، آزمایش در سرعت‌های گرمایش متفاوت انجام می‌شود و مقدار $d\alpha/dT$ در مقادیر مختلف α محاسبه می‌شود. با رسم نمودارهای $\ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha]$ بر حسب $1/T$ به‌ازای مقدار ثابت α، می‌توان به‌سادگی مقادیر E_α را به‌دست آورد.

نمودارهای $Ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha]$ بر حسب $1/T$ برای واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور سه مقدار مختلف کربنات سدیم در مقادیر مختلف α رسم شد و مقادیر انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء در این شرایط محاسبه شد. نتایج این محاسبات برای سه نسبت مولی مختلف مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم، در جدول (٣) آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، مقادیر انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء برای مقادیر α بین ٠/٢ تا ٠/٨ در هر مخلوط، تقریباً ثابت می‌باشند. بنابراین، با توجه به مقادیر انرژی فعّال

سازی که در یک محدوده‌ی α تقریباً ثابت مانده است و نیز، با توجه به نمودارهای آنالیز حرارتی در شکل (٥)، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان کربنات سدیم در مخلوط‌های پودری، سازوکار واکنش ثابت می‌ماند و تنها مقادیر انرژی فعّال‌سازی و دمای واکنش ها تغییر می‌کنند. در شکل (٦)، نمودار تغییرات انرژی فعّال‌سازی بر حسب نسبت مولی کربنات سدیم به مولیبدنیت برای مخلوط‌های با ٤٠ ساعت فعّال‌سازی نشان داده شده است. با توجه نتایج این شکل، مشخص است که انرژی فعّال‌سازی واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با افزایش میزان کربنات سدیم افزایش یافته است. به‌عبارت دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم از نسبت ٢ به ٤، انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء از حدود ١٥٠ kJ/mol به ٣٢٧ kJ/mol افزایش پیدا کرده است. با توجه به این‌که زمان فعّال‌سازی در هر سه نمونه برابر با ٤٠ ساعت بوده است، علّت افزایش انرژی فعّال‌سازی با افزایش مقدار کربنات سدیم را می‌توان به عامل تأثیر میزان کربنات سدیم بر فعّال شدن دانه‌های مولیبدنیت نسبت داد. به‌عبارت دیگر، چون با افزایش میزان کربنات سدیم در مخلوط پودری از تأثیر فعّال‌سازی مکانیکی بر کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت کاسته شده و دمای واکنش افزایش یافته است، انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء نیز با افزایش مقدار کربنات سدیم افزایش یافته است.

جدول ٣ مقادیر انرژی فعّال‌سازی در نسبت‌های مختلف کربنات سدیم به‌دست آمده با استفاده از روش فریدمن

α	٠/١	٠/٢	٠/٢٥	٠/٣	٠/٤	٠/٦	٠/٨	٠/٩
E1:4:2 (kJ/mol)	٢٣١	١٩٨	١٥٣	١٤٩	١٣٨	١٣٦	١٦٠	١٩٨
E1:4:3 (kJ/mol)	٣٣٤	٢٨٦	٢٦٣	٢٦٦	٢٥٨	٢٦٠	٢٦٥	٣١١
E1:4:4 (kJ/mol)	٣٥١	٣٣٦	٣٣٤	٣٣٩	٣٢٦	٣٤٠	٣٤٦	٣٦٠



شکل ٦ نمودار تغییرات انرژی فعّال‌سازی بر حسب نسبت مولی کربنات سدیم به مولیبدنیت برای مخلوط‌های با ٤٠ ساعت فعّال‌سازی

روش بدون مدل کسینجر. روش دیگری که در تحلیل غیر هم‌دما استفاده می‌شود، روش کسینجر می‌باشد. در این روش، برای محاسبه‌ی انرژی فعّال‌سازی از معادله‌ی (۷) استفاده می‌شود:

$$Ln(\beta_i / T^2_m) = C - (E/RT_m) \qquad (۷)$$

با تعیین نمودارهای DTA با سرعت‌های گرمایش مختلف و به‌کمک معادله‌ی (۷)، می‌توان انرژی فعّال‌سازی را برای واکنش احیاء محاسبه کرد [۱۹]. نمودارهای تغییرات $Ln(\beta_i/T^2_m)$ بر حسب $1/T_m$ برای واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم رسم شد. با توجه به شیب این نمودارها، مقادیر انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء نیز مطابق با روش فریدمن، روند منظمی را طی کرده است و با افزایش میزان کربنات سدیم، این مقادیر افزایش یافته‌اند. مقادیر انرژی فعّال‌سازی برای نسبت‌های ۱ :٤ :۲، ۱ :٤ : ۳ و ۱ : ٤: ٤، به‌ترتیب برابر با ۱۵۱، ۲۵۲ و ۳۳۳ کیلوژول بر مول به‌دست آمد که بسیار نزدیک به مقادیر به‌دست آمده از روش فریدمن می‌باشند.

روش بدون مدل اوزاوا. در این روش، از تقریب معادله‌ی (۸) برای محاسبه‌ی انرژی فعّال‌سازی در یک کسر تبدیل مشخص استفاده می‌شود:

$$Ln (\beta_i) = C - (E_\alpha /RT) \qquad (۸)$$

به‌کمک این رابطه، به‌آسانی می‌توان مقادیر E_α را با توجه به نمودارهای تغییرات $Ln (\beta_i)$ بر حسب $1/T$ به‌ازای مقدار مشخصی از α تعیین کرد. شیب هر خط برابر با $-E / R$ می‌باشد [۲۰]. نمودار تغییرات $Ln (\beta_i)$ بر حسب $1/T$ برای سه مقدار مختلف کربنات سدیم و به‌ازای کسر معیّنی از انجام واکنش‌های مختلف رسم و مقادیر انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء در مقادیر مختلف α محاسبه شد. نتایج حاصل از روش اوزاوا نیز افزایش انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء را با افزایش میزان کربنات سدیم به‌خوبی تأیید می‌کند. نکته‌ی دیگر قابل‌توجه، نزدیک بودن مقادیر انرژی فعّال‌سازی در این روش با دو روش قبلی (فریدمن و کسینجر) می‌باشد. در روش اوزاوا نیز مقادیر انرژی فعّال‌سازی به‌ازای نسبت‌های مختلف کربنات سدیم در محدوده‌ی α بین ۰/۲ تا ۰/۸، تقریباً ثابت بود. این نتایج، ثابت بودن سازوکار واکنش با افزایش مقدار کربنات سدیم را تأیید می‌کند. در جدول (٤)، مقادیر انرژی فعّال‌سازی احیاء برای مخلوط‌هایی با نسبت مولی مختلف که با استفاده از سه روش فریدمن، کسینجر و اوزاوا به‌دست آمده‌اند، با یک‌دیگر مقایسه شده‌اند. با توجه به نتایج نشاد داده شده در جدول (٤)، مشخص است که مقادیر انرژی فعّال‌سازی به‌دست آمده با استفاده از سه روش برای هر ترکیب، بسیار به هم نزدیکند و در هر سه روش، این انرژی با افزایش مقدار کربنات سدیم افزایش یافته است. دلیل‌های به‌دست آمدن این نتایج را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد:

۱- همان‌طور که در تصویرهای میکروسکُپ الکترونی شکل (۲) مشاهده می‌شود، افزایش میزان کربنات سدیم با توجه به تشکیل کلوخه‌ها و کاهش انرژی آسیاکاری به‌منظور فعّال‌سازی ذرات، می‌تواند از تأثیر فعّال‌سازی مکانیکی بر ذرات مولیبدنیت کاسته و سبب بالارفتن دمای واکنش احیاء و انرژی فعّال‌سازی شود.

۲- با مقایسه‌ی کربنات سدیم و آهک، می‌توان گفت که کربنات سدیم به‌دلیل نداشتن استحکام کافی نمی‌تواند در فرایند آسیاکاری به‌عنوان یک عامل ساینده عمل کند. بنابراین، شبیه به گرافیت به‌عنوان یک عامل روان‌کار عمل می‌کند و افزایش آن، موجب کاهش تأثیر فعّال‌سازی مکانیکی بر مولیبدنیت می‌شود.

۳- در تحقیقات انجام گرفته پیرامون تأثیر افزایش آهک و کربنات کلسیم نیز دیده شده است که افزایش عامل جاذب گوگرد بیش از مقدار استوکیومتری سبب افزایش انرژی فعّال‌سازی و دمای واکنش می‌شود.

جدول ٤ مقادیر انرژی فعّال‌سازی احیاء در مخلوط‌های با نسبت‌های مولی مختلف با استفاده از سه روش فریدمن، کسینجر و اوزاوا

	$E_{1:4:2}$ (kj/mol)	$E_{1:4:3}$ (kj/mol)	$E_{1:4:4}$ (kj/mol)
روش فریدمن	۱۵۳	۲٦۰	۳۲۷
روش کسینجر	۱۵۱	۲۵۲	۳۳۳
روش اوزاوا	۱٤٦	۲٦۰	۳۳۵

مقایسه‌ی عوامل مختلف جاذب گوگرد. در تحقیقاتی که در زمینه‌ی احیای کربوترمی مولیبدنیت انجام شده است، عمدتاً از آهک و اکسید منیزیم به‌عنوان عوامل جاذب گوگرد استفاده شده است. در این پژوهش‌ها، فرایند احیاء با سه نرخ حرارت‌دهی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه و در نسبت استوکیومتری از مواد انجام شده است. به‌همین دلیل، نتایج این تحقیقات در جدول (۵) با نتایج پژوهش حاضر در نسبت استوکیومتری از مواد اولیّه (۱: ٤: ۲) مقایسه شده است. با توجه به نتایج موجود در جدول (۵)، مشخص است که در بین عوامل مختلف جاذب گوگرد، کربنات سدیم کم‌ترین انرژی فعّال‌سازی را دارد. در واقع، سدیم به‌دلیل فعّالیت شیمیایی بیش‌تر، تمایل بیش‌تری به جذب گوگرد دارد. تمایل بیش‌تر سدیم به واکنش با گوگرد و جذب آن، می‌تواند سبب کاهش دمای واکنش احیاء و انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء شود. ترمودینامیک عامل دیگری است که می‌تواند بر احیای مولیبدنیت در حضور این عوامل جاذب گوگرد مؤثر باشد. در جدول (٦)، مقادیر ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد برای فرایند احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور این سه عامل جاذب گوگرد در دمای ۱۲۰۰ °C با یک‌دیگر مقایسه شده‌اند [۲۱]. همان‌طور که در این جدول (٦) مشاهده می‌شود، احیای کربوترمی مولیبدنبت در حضور کربنات سدیم کم‌ترین مقدار ΔG^0 و بیش‌ترین مقدار ثابت تعادل را دارد. بنابراین، برای احیای مولیبدنیت در حضور این عامل جاذب گوگرد، نیروی محرکه‌ی بالاتری از نقطه نظر ترمودینامیکی وجود دارد.

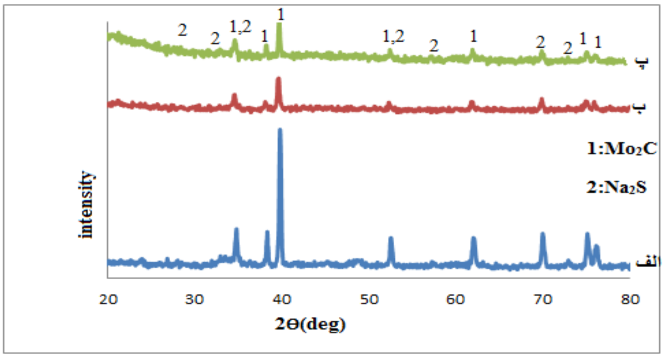
جدول ۵ مقایسه‌ی انرژی فعّال‌سازی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل مختلف جاذب گوگرد

انرژی فعّال‌سازی احیاء ، نوع عامل جاذب گوگرد	زمان فعّال‌سازی (ساعت) صفر	٤۰
E_{CaO} (kJ/mol)	٤۹۸	۲۵۰
E_{MgO} (kJ/mol)	٤۲۵	۲۹۰
E_{Na2CO3} (kJ/mol)	۲۲۰	۱٤۹

جدول ٦ ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد برای واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل مختلف جاذب گوگرد در دمای ۱۲۰۰ °C

واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت	ثابت تعادل (K)	ΔG^0 (kJ/mol)
$MoS_2+2C+2CaO = Mo+2CaS+2CO (g)$	۲/۵۷×۱۰٦	−۱۸۰/۸
$MoS_2+2C+2MgO = Mo+2MgS+2CO(g)$	۲/۸۲	−۱۲/۷
$MoS_2+4C+2Na_2CO_3 = Mo+2Na2S+6CO(g)$	۷/۳۲×۱۰۱۱	−۳۳٤/٦

فازیابی محصولات احیاء در سه مخلوط با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم. برای تحلیل و بررسی محصولات فرایند احیاء با توجه به نمودار آنالیز حرارتی شکل (۴)، مخلوط‌های پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت‌های مولی ۱ :۴: ۲، ۱: ۴: ۳ و ۱: ۴: ۴ که به‌مدّت ۴۰ ساعت فعّال‌سازی شده بودند، به‌ترتیب تا دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (دماهایی که در آن‌ها واکنش به‌طور کامل انجام شده است) با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه در محیط گاز آرگون به‌تدریج گرم شدند. پس از اتمام واکنش احیاء، از محصولات واکنش در نسبت‌های مولی فوق‌الذکر پراش پرتوی ایکس گرفته شد. شکل (۷)، الگوی پراش محصولات احیاء به‌ازای نسبت‌های مولی مختلف از کربنات سدیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم منجر به تشکیل کاربید مولیبدن و سولفید سدیم شده است. نکته‌ی قابل‌توجه دیگر این است که با افزایش میزان کربنات سدیم، تغییری در نوع محصول نهایی ایجاد نشده است. به‌بیان دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری، هیچ واکنش جدید یا تغییر فاز جدیدی در الگوی پراش پرتوی ایکس محصولات مشاهده نشده است و محصولات احیاء همان کاربید مولیبدن و سولفید سدیم هستند. بنابراین، جذب گوگرد توسط سدیم به‌خوبی صورت گرفته است و با افزایش میزان کربنات سدیم، محصول احیاء همان کاربید مولیبدن باقی مانده و تغییری در محصولات مشاهده نمی‌شود. بررسی ترمودینامیک واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم نیز این موضوع را تأیید می‌کند که با توجه به مقادیر ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد مربوط به واکنش‌های احیای کربوترمی مولیبدنیت، احتمال تشکیل کاربید مولیبدن به‌دلیل بزرگ‌تر بودن ثابت تعادل و منفی‌تر بودن مقدار ΔG^0، بیش از احتمال تشکیل مولیبدن می‌باشد. تغییرات انرژی آزاد استاندارد و ثابت تعادل واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در جدول (۷) آمده‌اند.

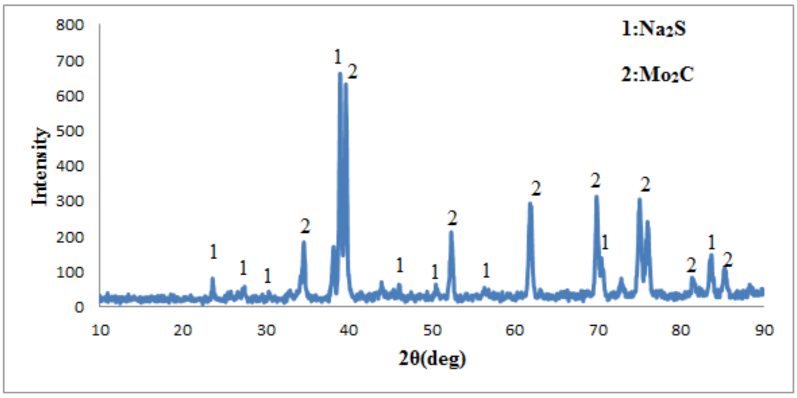


شکل ۷ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء در نسبت‌های مولی مختلف از کربنات سدیم؛
الف) ۱: ۴: ۲، ب) ۱: ۴: ۳ و پ) ۱: ۴: ۴

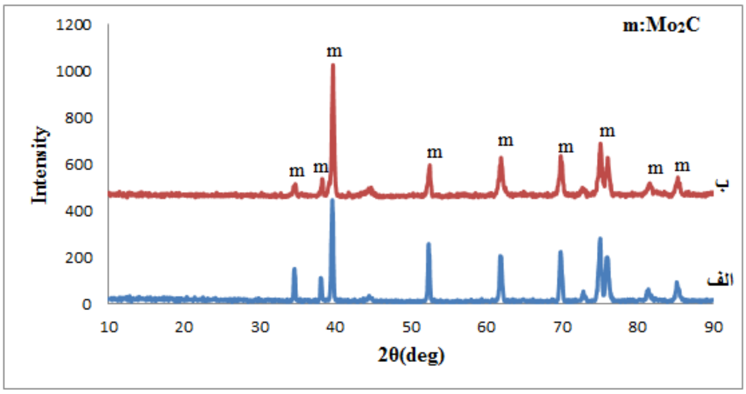
جدول ۷ مقادیر ثابت تعادل و تغییر انرژی آزاد استاندارد واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم

ΔG^0 (kJ/mol)	ثابت تعادل (K)	دما (^{0}C)	واکنش
۱۷۲-	$۴/۷۴\times۱۰^{۷}$	۹۰۰	$2MoS_2+9C+4Na_2CO_3=Mo_2C+4Na_2S+12CO(g)$
۳۵۷/۸-	$۴/۸۱\times۱۰^{۱۴}$	۱۰۰۰	
۵۴۴/۲-	$۵/۰۵\times۱۰^{۲۰}$	۱۱۰۰	
۵۶/۲۲-	$۳/۱۹\times۱۰^{۲}$	۹۰۰	$MoS_2+4C+2Na_2CO_3=Mo+2Na_2S+6CO(g)$
۱۴۸/۵۲-	$۱/۲۴\times۱۰^{۶}$	۱۰۰۰	
۲۴۱/۲۶-	$۱/۵\times۱۰^{۹}$	۱۱۰۰	

تولید کاربید مولیبدن و جداسازی آن از سولفید سدیم – برای دست‌یابی به کاربید مولیبدن به‌صورت تک جزئی، می‌توان ازحلال‌هایی که سولفید سدیم در آن‌ها قابل حل است، استفاده کرد. در این پژوهش، از دو حلال آب داغ و اسیدکلریدریک استفاده شد و محصولات با یک‌دیگر مقایسه شدند. پس از انحلال محصولات احیاء (سولفید سدیم و کاربید مولیبدن) درون این حلال‌ها، سولفید سدیم حل شد و به‌صورت محلول در آمد، در حالی‌که کاربید مولیبدن به‌صورت رسوب و غیر قابل حل باقی ماند. در شکل (۸)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء قبل از انحلال نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، محصولات احیاء شامل کاربید مولیبدن و سولفید سدیم بوده است. افزون بر این، پیک اصلی سولفید سدیم در زاویه‌ی $2\theta = ۳۸/۹^o$ به‌وضوح قابل تشخیص است. شکل (۹)، الگوی پراش پرتوی ایکس محصولات احیاء پس از انحلال درون آب داغ و اسیدکلریدریک را نشان می‌دهد. با مقایسه‌ی شکل‌های (۸) و شکل (۹)، دیده می‌شود که پس از انحلال درون آب داغ و اسیدکلریدریک، پیک‌های مربوط به سولفید سدیم حذف شده‌اند و پیک اصلی سولفید سدیم در زاویه‌ی $2\theta = ۳۸/۹^o$ (شکل (۸)) در شکل (۹) وجود ندارد. افزون بر این، با مقایسه‌ی الگوهای پراش مربوط به رسوب باقی‌مانده از آب داغ و اسیدکلریدریک، دیده می‌شود که در هر دو حالت سولفید سدیم به‌خوبی از بین رفته است و محصول باقی‌مانده کاربید مولیبدن است. پیک‌های موجود در شکل (۹)، به‌طور کامل پیک‌های کاربید مولیبدن مطابقت دارد.



شکل ۸ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء قبل از انحلال



شکل ۹ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء پس از انحلال؛ الف) درون HCl، ب) درون آب داغ

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به‌صورت زیر جمع‌بندی کرد:

۱- بررسی الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های مولیبدنیت (گرافیت و کربنات سدیم با سه نسبت مولی ۱ :٤ :۲، ۱: ٤: ۳و ۱: ٤: ٤ که به‌مدّت ٤۰ ساعت فعّال‌سازی شده بودند) نشان داد که با افزایش میزان کربنات سدیم و انجام فعّال‌سازی تا ٤۰ ساعت، هیچ فاز جدید یا واکنش شیمیایی حین وقوع فرایند آسیاکاری درون محفظه‌ی آسیاکاری انجام نمی‌شود.

۲- تأثیر فعّال‌سازی مکانیکی بر اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت در نسبت‌های مختلف از کربنات سدیم با استفاده از روش ویلیام‌سون- هال و نرم‌افزار سیگماپلات بررسی شد. با انجام ٤۰ ساعت فعّال‌سازی بر روی سه نمونه‌ی مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت مولی ۱ :٤ :۲، ۱: ٤: ۳و ۱: ٤: ٤، اندازه‌ی دانه‌ی مولیبدنیت در این مخلوط‌ها به‌ترتیب ۵۳، ٦۳ و ۷۷ نانومتر به‌دست آمد. به‌عبارت دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم از تأثیر فعّال‌سازی مکانیکی بر کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت کاسته شد.

۳- عامل فعّال‌سازی (ε/d) برای نمونه‌های با نسبت‌های مولی متفاوت از کربنات سدیم محاسبه شد. با افزایش نسبت مولی کربنات سدیم درون مخلوط‌ها، عامل فعّال‌سازی کاهش یافت.

٤- تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی فعّال نشده و نمونه‌های فعّال‌سازی شده با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم نشان دادند که افزایش مقدار کربنات سدیم سبب تشکیل کلوخه و ایجاد ساختار مرکب می‌شود.

۵- انجام آنالیز حرارتی همزمان بر روی نمونه‌های فعّال‌سازی شده با نسبت‌های مولی مختلف از کربنات سدیم نشان داد که احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور نسبت‌های مختلف از کربنات سدیم امکان‌پذیر است و با افزایش میزان کربنات سدیم، دمای شروع و پایان واکنش احیاء افزایش می‌یابد.

٦- سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم به سه روش فریدمن، کسینجر و اوزاوا بررسی شد و مشاهده شد که با انجام ٤۰ ساعت فعّال‌سازی بر روی سه نمونه‌ی مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت‌های مولی ۱ :٤ :۲، ۱: ٤: ۳ و۱: ٤: ٤، انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء در حدود ۱۵۰، ۲٦۰ و ۳۳۰ کیلوژول بر مول می‌باشد. به‌عبارت دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم در مخلوط‌های پودری، انرژی فعّال‌سازی واکنش احیاء افزایش یافت.

۷- بررسی فازی محصولات احیاء در نمونه‌های مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با سه نسبت مولی ۱ :٤ :۲، ۱: ٤: ۳و ۱: ٤: ٤ که به‌مدّت ٤۰ ساعت فعّال‌سازی شده بودند، نشان داد که محصولات احیاء شامل کاربید مولیبدن و سولفید سدیم می‌باشند و با افزایش میزان کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری، تغییری در نوع محصولات احیاء مشاهده نمی‌شود.

فهرست علائم

مولیبدنیت	MoS_2
اکسید مولیبدن	MoO_3
آهک	CaO
کربنات کلسیم	$CaCO_3$
اکسید منیزیم	MgO
کربنات سدیم	Na_2CO_3
سولفید سدیم	Na_2S
اندازه‌ی دانه (نانومتر)	d
میکروسکُپ الکترونی روبشی	SEM
آنالیز حرارتی افتراقی	DTA
پراش پرتوی ایکس	XRD
آنالیز حرارتی وزن‌سنجی	TGA

آنالیز حرارتی هم‌زمان	STA	زمان (ساعت)	hr
کاربید مولیبدن	Mo_2C	کرنش شبکه	ε

مراجع

1. Werner V., Hugo M., "Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenumoxides", *International Journal of Refractory Metals*, Vol. 20, pp. 261-269, (2002).
2. Cao Zh., Zhong H., "A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate", Hydrometallurgy, Vol. 99, pp. 2-6, (2009).
3. lalik E., "Kinetic analysis of reduction of MoO_3 to MoO_2", Catalysis Today, Vol. 169, pp. 85-92, (2011).
4. Gupta, C.K, Extractive metallurgy of molybdenum, CRC press, USA, (1992).
5. Prasad P.M., Mankhand T.R., "Lime-scavenged reduction of molybdenite", Minerals Engineering, Vol. 6, No.8-10, pp.857-871, (1993).

٦. ابول پور، ب، افصحی، م، "بررسی اثر ریز ساختار آهک بر مدل سازی واکنش احیای هیدروژنی مولیبدن دی سولفید"نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ص ص ٢٥-٤١، (١٣٩٠).

7. Padilla R., Ruiz M.c., Sohin H.Y., "Reduction of Molybdenite with carbon in the presence of lime", Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 28B, pp.265-274, (1997).

٨. آذر دودران، ه، عباسی م. ح، پنجه پور، م، "بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک در شرایط همدما" مجموعه مقالات دوازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، (١٣٨٧).

٩. آذردودران، ه، بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، (١٣٨٨).

١٠. لقمانی دوین، ن، بررسی تأثیر آهن و کار مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، (١٣٩٠).

١١. لقمانی ن، عباسی م.ح، احمدیان م، "بررسی تاثیر حضور آهن بر سینتیک احیای مکانوشیمیایی مولیبدنیت " مجموعه مقالات اولین همایش ملی مس، ص ص ٥١٦-٥٢٤، کرمان (١٣٩٠).

١٢. بیرالوند، خ، عباسی، م. ح، سعیدی، ع، "بررسی ترمودینامیکی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم"مواد پیشرفته در مهندسی، سال ٣١، شماره ١، (١٣٩١).

١٣. بیرالوند، خ، تاثیر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسیدهای قلیایی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، (١٣٩٠).

14. Lin C., Chen H., "Carbothermic reduction of zinc sulfide in the presence of sodium carbonate", *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 39, pp. 457-465, (2008).
15. Huang C., Lin C., "Kinetics of the carbothermic reduction of zinc sulfide in the presence of the calcium oxide", *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 38, pp. 143-149, (2007).
16. Lin C., Peng Y., "The effects of catalysts on the carbothermic reduction of zinc sulfide in the presence of calcium oxide", *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol.38, pp.91-

93, (2007).

17. Huping H., Qiyuan Ch., Zhoulan Y., “Structural change of mechanically activated molybdenite and the effect of mechanical activation on molybdenite”, Materials Transactions, Vol. 35B, pp. 1203-1207, (2004).
18. Balaz P., Tokacs L.,Luxova m., “Mechanochemical processing of sulphidic minerals”, *International Journal Process*, Vol. 74, pp. 365-371, (2004).
19. Kissinger H., “Reaction kinetics in differential thermal analysis”, Anal.chemical, Vol.29, pp.1702-1706, (1957).
20. Ozawa T., “A new method of analyzing thermogravimetric data”, chemical.society, Vol.38, pp.1881-1887, (1965).
21. Roine A., : outokumpu HSC chemistry software, ver. 5.1, (2002).